

Die Bestimmung und die Trennung seltener Metalle von anderen Metallen

X. Mitteilung

Über drei neue gravimetrische Bestimmungen des Berylliums und darauf beruhende Trennungen

Von

Ludwig Moser und Josef Singer

Aus dem Institut für analytische Chemie der Technischen Hochschule in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. November 1927).

Trotzdem das Beryllium, was sein Vorkommen in der Natur anlangt, sicher nicht zu den besonders seltenen Elementen zu zählen ist und es in jüngster Zeit sogar schon technische Verwendung gefunden hat,¹ so ist die quantitative Analyse dieses Metalles, wenn man von den zahlreichen, jedoch meist unzulänglichen Versuchen, seine Trennung von Aluminium zu bewirken,² absieht, bisher noch wenig erforscht. So haben wir bis jetzt nur eine einzige Wägungsform, nämlich jene als Berylliumoxyd BeO , und es sind die Wege, um zu ihr zu gelangen, wie wir unten zeigen werden, durchaus nicht einwandfrei. Es ergab sich daher die Notwendigkeit nach einer neuen Berylliumbestimmung zu suchen, die nicht nur wegen der stets wachsenden Verwertung der Leichtmetalle von Nutzen sein könnte, sondern auch wegen des vielfach eigenartigen chemischen Verhaltens des Berylliumions von wissenschaftlichem Interesse ist.

I. Die Darstellung von reinstem Berylliumsulfat.

Als Ausgangsprodukt diente eine größere Menge Berylliumoxyd, das frei von durch H_2S in saurer Lösung fällbaren Metallen war und das neben wenig Eisen, nur Aluminium, geringe Mengen von Titan und ziemlich viel Kohlensäure enthielt. Es wurde in reiner HCl gelöst, die Lösung zur Trockne gebracht und der Rückstand in Wasser aufgenommen. Je 1 l der Lösung wurde nach Zugabe von 20 g NH_4NO_3 , 50 g $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ und einigen Tropfen CH_3COOH in der Siedehitze mit 20 cm^3 einer 10prozentigen Gerbsäurelösung (siehe unten) versetzt, wobei sich die praktisch unlöslichen Adsorptionsverbindungen von Eisen, Aluminium und Titan mit Gerbsäure bilden,³ während das Be -Ion unter diesen Bedingungen mit dem Tannin eine lösliche Komplexverbindung bildet und ins Filtrat geht. Nach Oxydation der Gerbsäure mit H_2O_2 wurde das Beryllium in einem vorher ausgekühlten Pyrexbecher mit wässrigem Ammoniak gefällt, das $\text{Be}(\text{OH})_2$ mit warmem

¹ K. Illig, Zeitschr. f. angew. Ch., 40 (1927), 1160.

² L. Moser u. M. Nießner, IX. Mitt., Monatshefte f. Chemie, 48 (1927), 113.

³ » » » » » Ebenda.

H₂O sorgfältig gewaschen, dann mit H₂SO₄ bis zur Entwicklung von SO₃-Dämpfern erhitzt, wodurch die letzten Reste organischer Substanz und etwa vorhandenen Nitrate oder Chloride sicher entfernt wurden; der Rückstand war rein weiß.

Der nur mehr wenig Schwefelsäure enthaltende Rückstand wurde in Wasser aufgenommen und der Gehalt der Lösung an BeO derart ermittelt, daß man eine gemessene Menge der Flüssigkeit in einer gewogenen Platinschale auf dem Wasserbad eindampfte, darauf im Luftbad nach und nach bis auf 400° erhitzte und schließlich im elektrischen Ofen bis auf 1100° bis zur Gewichtskonstanz glühte; der Glührückstand war rein weiß und vollkommen frei von Schwefelsäure, er erwies sich als reinstes BeO. Im Mittel mehrerer Bestimmungen ergab sich in 25 cm³ Lösung ein Gehalt von 0.0545 g BeO.

II. Die Bestimmung als BeO.

1. Durch Fällung mit Ammoniak.

Es ist die älteste und auch heute noch fast durchwegs geübte Bestimmungsmethode, trotzdem sie nicht frei von Fehlern ist. Dabei fällt das Be(OH)₂ in stark kolloidaler Form, zeigt daher große Neigung zur Adsorption von Fremdionen und ist überdies im Überschuß des Fällungsmittels nicht genügend unlöslich. Bleyer und Boshart¹ haben diese Methode vor einigen Jahren genauer untersucht und kommen zur Auffassung, daß die Fällung des Berylliums mit wässrigem Ammoniak nur dann vollständig ist, wenn man bei Gegenwart von Ammonsalzen in der Kälte arbeitet; als Waschflüssigkeit wird schwach ammoniakalisches Wasser, dem etwas Ammonnitrat beigefügt wurde, empfohlen. Wir erhielten bei der Nachprüfung ihrer Angaben durchwegs etwas zu niedrige Ergebnisse, wie sich aus folgenden Analysenzahlen ergibt:

Angewendet: BeO 0.0545 g.

Gef.: BeO 0.0542, 0.0041, 0.0539, 0.0542, 0.0541.

Der durchschnittliche Fehler beträgt — 0.4 mg oder — 0.7% BeO.

Da die beiden Verfasser ihre Feststellungen nur durch Ausführung einer Anzahl von Analysen gemacht hatten, so wollten wir direkte Löslichkeitsbestimmungen von frisch gefälltem Be(OH)₂ in verschiedenen Lösungsmitteln unter Beobachtung der üblichen Vorsichtsmaßregeln (sicheres Erreichen der gesättigten Lösung von zwei Seiten, Temperatur 20.0°, Verwendung von ausgedämpften Flaschen für das Lösungsgut usw.) durchführen.

Je 200 cm³ der überstehenden klaren Lösung wurde in einer gewogenen Platinschale zuerst im Wasserbad, dann im Luftbad zwischen 300 bis 400° getrocknet und schließlich geglüht. Bei Gegenwart von NH₄Cl wurde der Schaleninhalt mit einigen Tropfen H₂SO₄ versetzt, um das gebildete BeCl₂, das schon bei 500° flüchtig ist,² in Be₂SO₄ überzuführen.

¹ B. Bleyer u. K. Boshart, Zeitschr. f. anal. Ch., 51 (1912), 748.

² Atkinson, Journ. Chem. Soc., 85 (1903), 60.

Die Ergebnisse obiger Löslichkeitsbestimmungen sind in der folgenden Tabelle kurz zusammengefaßt.

Lösungsmittel	Milligramm Be O/Liter	Mole Be O/Liter
Wasser	2·0	$0·8·10^{-6}$
1 prozentige NH_4Cl -Lösung	2·5	$0·1·10^{-4}$
2 » »	2·5	$0·1·10^{-4}$
0·1 prozentiges wässriges Ammoniak...	2·5	$0·1·10^{-4}$
1 prozentiges » »	4·5	$1·8·10^{-4}$
1 » NH_4Cl +1 prozentiges wässriges Ammoniak	4·5	$1·8·10^{-1}$
1 prozentige NH_4Cl +0·1 prozentiges wässriges Ammoniak	3·0	$1·2·10^{-4}$

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß die Gegenwart eines auch nur geringen Überschusses an Ammoniak die Löslichkeit von $\text{Be}(\text{OH})_2$ wesentlich erhöht und daß auch das gleichzeitige Vorhandensein von NH_4Cl daran nicht viel ändert. Oben wurde gezeigt, daß selbst beim Arbeiten in der Kälte und bei Vorhandensein eines sehr geringen Überschusses an Fällungsmittel zu niedrige Ergebnisse erhalten werden; dazu kommt noch, daß das $\text{Be}(\text{OH})_2$ als Vollhydrat bei Zimmertemperatur erhalten, noch schwerer filtrier- und auswaschbar ist, als dann, wenn es bei höherer Temperatur entstand, bei der es im wasserärmeren, also dichteren Zustand ausfällt.

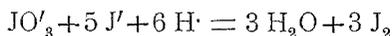
Man sieht, daß die Löslichkeit des frisch gefällten $\text{Be}(\text{OH})_2$ bei 20° verhältnismäßig gering ist, sie steigt aber rasch an, wenn OH^- -Ion anwesend ist und daran ändert auch der Zusatz von NH_4Cl nichts. Da die Löslichkeit bei Zunahme der Temperatur, wie wir wissen, ebenfalls zunimmt, so empfehlen Bleyer und Boshart die Fällung in der Kälte, doch werden selbst dann, wie oben gezeigt wurde, zu niedrige Ergebnisse erhalten, und als weiterer Nachteil ist noch die schleimige Beschaffenheit des so erhaltenen Niederschlages anzuführen, der sich nur unvollkommen auswaschen läßt. Da alle diese Fehlerquellen mit der Methode untrennbar verbunden sind, so ist es besser, sie ganz auszuschneiden und nach einer mehr befriedigenden Umschau zu halten.

2. Durch Hydrolyse mit Ammonnitrit.

Schon früher wurde gezeigt,¹ daß man durch richtige Ausnützung der Hydrolyse von Metallionen zu wasserärmeren, gut filtrierbaren und dichten Metallhydroxyden gelangen könne, besonders dann, wenn man die Fällung in der Hitze und aus saurerer Lösung vornimmt. Damals wurden passende Halogenat-

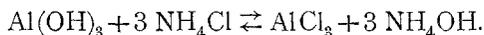
¹ L. Moser und E. Irányi, I. Mitt., Monatshefte f. Chemie, 43 (1922), 673:

Halogenidsysteme, die eine geeignete End-[H] erzeugten, mit Vorteil herangezogen. Im Falle des Berylliums hat Glaßmann¹ die bekannte Fällung des Aluminiums nach der Gleichung:

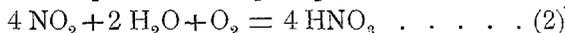
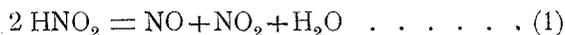


auf dieses Metall übertragen. Ohne auf Einzelheiten und Analyseergebnisse einzugehen, sei nur erwähnt, daß nach unseren Erfahrungen sich das Gleichgewicht doch nicht vollkommen im gewünschten Sinne einzustellen scheint, denn wir konnten trotz mehrstündigem Kochen auch bei Zusatz von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ immer im Filtrat eine geringe Menge Beryllium nachweisen, trotzdem vorher keine Jodabscheidung mehr stattgefunden hatte. Da nun schon dieses System mit voller Neutralisationswirkung (siehe a. a. O.) für das Beryllium zu keinem vollen Erfolg führte, so war die Verwendung anderer Halogenat-Halogenidsysteme überhaupt ausgeschlossen.

Dagegen bot sich durch Übertragung und Verbesserung der von E. Schirm² ersonnenen Methode der Fällung des Al^{+++} -Ions durch Ammonnitritlösung auf das Beryllium eine Möglichkeit der vollständigen Fällung dieses Metalles. Die Methode von Schirm besitzt nach den Angaben des Verfassers den Nachteil, daß die Fällung des Al^{+++} -Ions dann nicht vollständig ist, wenn viel NH_4 -Salze (mehr als 20%) in der Lösung sind, weil es dann zur Bildung folgenden Gleichgewichtes kommt:



Aber auch dann, wenn obige Ammonsalzmenge nicht überschritten ist, enthält das Filtrat manchmal eine geringe Menge Aluminium. Wir führen diese Erscheinung auf die Bildung einer geringen Menge HNO_3 (Gleichung 2) zurück, die sich zufolge Oxydation der in der Lösung durch den Zerfall der salpetrigen Säure entstehenden Stickoxyde bildet, hauptsächlich dann, wenn diese nicht genügend rasch weggekocht werden:



Die ersten Versuche, die wir nun zur Fällung des Berylliums nach dieser Methode ausführten, ergaben wohl einen dichten, gut filtrierbaren Niederschlag von $\text{Be}(\text{OH})_2$, jedoch fanden wir durchschnittlich um etwa 10% BeO zu wenig und das wurde auch nicht besser, als wir bei möglichst geringer $[\text{NH}_4]$ fällten. Da, wie eben auseinandergesetzt wurde, wahrscheinlich die Bildung einer geringen Menge HNO_3 die Ursache der Fehlresultate ist, so trachteten wir

¹ Glaßmann, Ber., 34 (1006), 3368.

² E. Schirm, Ch.-Ztg., 33 (1909), 871.

ihre Bildung praktisch vollkommen durch möglichst rasche Entfernung der Stickoxyde zu verhindern, was z. B. durch Durchleiten von Luft oder eines anderen nur physikalisch wirkenden Gases erfolgen konnte. Einfacher und noch rascher aber läßt sich die salpetrige Säure als Salpetrigsäure-Methylester weg-schaffen, ein Verfahren, das schon seit längerer Zeit zur Entfernung von HNO_2 aus einem Gemisch von HNO_2 und HNO_3 geübt wird.¹ Ihre Esterifizierung erfolgt außerordentlich leicht durch bloße Zugabe von Methylalkohol, und da der Ester bereits bei -12° siedet, so ist er rasch verflüchtigt. Tatsächlich gelang nun die Erfassung der Gesamtmenge von Be, und das Filtrat war davon vollkommen frei.

Unter Berücksichtigung obiger Tatsachen kommt man zu folgender Arbeitsvorschrift:

Die schwach saure Berylliumsalzlösung wird für je 0.1 g BeO auf etwa 100 cm^3 verdünnt und vorsichtig mit Na_2CO_3 neutralisiert, die entstandene geringe Trübung in einigen Tropfen verdünnter Säure gelöst. Man erhitzt die nun schwach saure Lösung am einfachsten unter Durchleiten von Luft auf ungefähr 70° und fügt für 0.1 g BeO 50 cm^3 6prozentiger Ammonitlösung und unter Rühren 20 cm^3 Methylalkohol zu. Nach einigen Minuten beginnt die Trübung der Lösung, und die Abscheidung von $\text{Be}(\text{OH})_2$ in dichter Form ist nach ungefähr halbstündigem schwachen Kochen beendet. Man fügt abermals 10 cm^3 Methylalkohol zu, filtriert nach 10 Minuten und wäscht mit heißem Wasser vollständig aus, wobei das Luftzuleitungsrohr als Glasstab benützt wird. Nach dem Trocknen des Niederschlages und nach starkem Glühen wird das BeO (am besten stellt man den Tiegel in ein Wägegglas, da das geglühte BeO-Wasser anzieht) gewogen.

Angewendet BeO:	Gefunden BeO:
0.0545	0.0545
0.0545	0.0543
0.1090	0.1088
0.1635	0.1632
0.0327	0.0326
0.0218	0.0216

Wie aus den Analysenzahlen zu ersehen ist, stimmen die gefundenen Werte mit den Sollwerten innerhalb der zulässigen Fehlergrenze überein. Der Niederschlag fällt in dichter, gut filtrierbarer Form und ist leicht auswaschbar.

3. Durch Fällung mit Tannin.

Bereits in der IX. Mitteilung² wurde gezeigt, daß man das Al⁺⁺⁺-Ion bei Gegenwart von Ammonacetat durch Zusatz von Tannin (Gallusgerbsäure) als unlösliche Adsorptionsverbindung $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Tannin quantitativ abscheiden könne, während Beryllium unter den Versuchsbedingungen ein lösliches Komplexion liefert. Im folgenden wird dargetan, daß man auch das Beryllium in ähnlicher

¹ Fischer und Steinbach, Zeitschr. f. anorg. Ch., 78 (1912) 34.

² A. a. O.

Weise bestimmen kann, und daß diese Analysenmethode insofern einer Verallgemeinerung fähig ist, als sie auch für andere Metalle Anwendung finden kann.

Im Wesen beruht die Methode auf der gegenseitigen Ausflockung von zwei Kolloiden, dem positiv geladenen Metallhydroxyd-Sol und der negativ geladenen Gerbsäure von hoher Dispersität,¹ wobei es unter rascher Abnahme des Dispersitätsgrades zur Bildung der schwer löslichen Metallhydroxyd-Tannin-Adsorptionsverbindung kommt, und es gelingt so, sämtliches Metallion quantitativ zur Abscheidung zu bringen. Die Einstellung dieses Adsorptionsgleichgewichtes im gewünschten Sinne wird durch höhere Temperatur und durch Elektrolytzusatz noch beschleunigt, was für die analytische Verwertung des Vorgangs von Bedeutung ist.

Im Gegensatz zu Al_2O_3 und zu den anderen Sesquioxyden, die in schwach saurer Lösung (Ammonacetat+Essigsäure) durch Gallusgerbsäure einen schwerlöslichen Adsorptionskomplex bilden, der sich für ihre quantitative Bestimmung eignet, muß die durch Hydrolyse des Berylliumsalzes entstehende freie Säure durch Alkalizusatz vollkommen neutralisiert werden und erst dann findet Ausflockung des dispersen $Be(OH)_2$ durch Zugabe von Tannin statt.

Ist dagegen gleichzeitig Acetation vorhanden, so bildet das Be -Ion mit ihm eine echte Lösung, die dann auch durch den Zusatz von Gerbsäure nicht verändert wird.

Die eben besprochene Reaktion des Berylliums mit der Gerbsäure kann zur Bestimmung auch geringster Berylliummengen herangezogen werden, vorausgesetzt, daß in der Lösung nur keine anderen, sondern Alkaliionen gleichzeitig vorhanden sind.

. Arbeitsvorschrift:

Die schwach saure Berylliumsalzlösung, die höchstens noch Alkalien enthalten darf, wird mit Wasser auf 300 bis 400 cm^3 verdünnt, mit 20 bis 30 g Ammonnitrat versetzt und zum Sieden erhitzt. Nun erfolgt der Zusatz einer 10prozentigen Gerbsäurelösung im ungefähr zehnfachen Überschuß (auf BeO bezogen) und es wird zur siedenden Flüssigkeit tropfenweise unter Rühren so viel Ammoniak zugefügt, bis nichts mehr ausfällt. Der sehr voluminöse Niederschlag wird durch ein großes Papierfilter filtriert und mit heißem Wasser vollständig gewaschen. Waren Alkalisalze zugegen, so löst man den Niederschlag am Filter in wenig Salz- oder Schwefelsäure, spült mit heißem Wasser nach, macht ammoniakalisch und verfärbt weiter wie oben. Nach dem Trocknen bei 110 bis 130° wird der Niederschlag samt dem Filter in einem größeren Platin- oder Quarztiegel gebracht, mit einigen Tropfen HNO_3 zwecks Oxydation der organischen Substanz abgeraucht, zuletzt stark geglüht und als BeO gewogen.

Angewendet BeO :	Gefunden BeO :
0·0545	0·0546
0·1090	0·1092
0·0545	0·0545
0·0109	0·0109
0·0218	0·0219

¹ Tannin besitzt in wässriger Lösung nur eine äußerst geringe elektrische Leitfähigkeit, so daß die Hauptmenge desselben als Pseudolösung vorhanden.

III. Die Bestimmung als Beryllumpyrophosphat.

Die ersten Versuche, das Beryllium als $\text{Be}_2\text{P}_2\text{O}_7$ zu bestimmen, stammen von C. Rößler¹ her, der die Fällung aus ammoniakalischer Lösung durch $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ vornahm, den Niederschlag in HCl löste und nun in die warme Lösung neuerdings Ammoniak eintröpfelte, um das $\text{BeNH}_4\text{PO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ in kristallinischer Form zu erhalten. Da er trotz verschiedener Abänderungen hierbei schwankende, meist zu hohe Werte für Be nach der Überführung in $\text{Be}_2\text{P}_2\text{O}_7$ erhielt, so empfahl er diese Reaktion schließlich nur für die qualitative Analyse. Etwas später bestätigten B. Bleyer und B. Müller² bei Überprüfung obiger Methode die Erfahrungen von Rößler, da keiner der von ihnen analysierten Niederschläge die erwartete Zusammensetzung hatte. Eingehender beschäftigte sich Martha Austin³ mit dieser Frage. Der durch $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ und NH_3 erhaltene Niederschlag wurde in HCl gelöst, in der Hitze durch NH_3 wieder ausgefällt und so lange gekocht, bis er aus der flockigen in die kristallinische Form übergegangen war. Ohne auf weitere Einzelheiten einzugehen, sei bemerkt, daß auch sie trotz mannigfacher Abänderungen zu hohe Werte für Beryllium fand. Travers und Perron⁴ sehen die besten Fällungsbedingungen für das BeNH_4PO_4 dann, wenn man so vorgeht, wie bei der gleichartigen Zinkbestimmung. Sie gießen daher die BeSO_4 -Lösung in eine verdünnte heiße Lösung von $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, der erst später NH_3 zugesetzt wird. So erhalten sie einen schwer filtrierbaren schleimigen Niederschlag wechselnder Zusammensetzung, der auch nach längerem Kochen mit der Fällungsflüssigkeit nicht kristallinisch wird. Wenn man mit NH_4NO_3 -Lösung wäscht, ist nach ihnen die Fällung wohl quantitativ, jedoch wurde das Verfahren wegen der schlechten Filtrierbarkeit des Niederschlages nicht für die quantitative Bestimmung des Berylliums weiter ausgearbeitet.

Trotz dieser verschiedenen Mißerfolge schien es uns im Hinblick auf die Vorteile einer Wägungsform von so hohem Molekulargewicht doch verlockend, die Fällung als $\text{BeNH}_4\text{PO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und die Wägung als $\text{Be}_2\text{P}_2\text{O}_7$ nochmals zu versuchen.

Vor allem mußten solche Fällungsbedingungen gefunden werden, bei denen sich kristallinisches $\text{BeNH}_4\text{PO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ bildet, denn nur dann ist die Gewähr vorhanden, da man zu einem formelreinen $\text{Be}_2\text{P}_2\text{O}_7$ gelangt.

Bei der Ausarbeitung dieser Methode ließen wir uns zum Teil von den neueren Beobachtungen leiten, die zur einwandfreien Bestimmung des Magnesiums als $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ führten, wenn wir uns auch bewußt waren, daß eine direkte Übertragung dieser Vorschriften wegen der viel schwächer basischen Natur des Berylliums vielleicht nicht statthaft ist. Nach den letzten Veröffentlichungen von Schmitz,⁵ der sich sehr eingehend mit der Fällung des Magnesiums befaßt hat, wissen wir, daß das MgNH_4PO_4 vor allem in neutraler oder in schwach saurer, keinesfalls aber in alkalischer Lösung fällt; erstere Bedingung herzustellen ist schwierig, dagegen ist die geforderte geringe $[\text{H}^-]$ durch das Vor-

ist; durch Zusatz von starken Elektrolyten (HCl , HNO_3) findet Ausflockung des Kolloides statt.

¹ C. Rößler, *Zeitschr. f. anal. Ch.*, 17 (1878), 148.

² B. Bleyer u. B. Müller, *Zeitschr. f. anorg. Ch.*, 79 (1913), 269.

³ M. Austin, *Zeitschr. f. anorg. Ch.*, 22 (1900), 207.

⁴ Travers u. Perron, *Ann. chim.*, 10 (1924), I, 298.

⁵ B. Schmitz, *Zeitschr. f. anal. Ch.*, 45 (1906), 512; 65 (1924/25), 46.

handensein der Salze organischer Säuren leichter zu erreichen, in denen das krystallinische MgNH_4PO_4 praktisch unlöslich ist. Aus diesem Grunde wirkt ein Zusatz von Natrium- oder Ammonacetat zur mineral-sauren Lösung günstig, weil sich dann die schwach dissoziierte Essigsäure bildet, die Lösung also sauer bleibt bis zur beendeten Fällung. Diese Auffassung deckt sich auch mit Erfahrungen, die wir¹ bei der Fällung des Magnesiums in Gegenwart von Sulfosalizylsäure gemacht hatten, um seine Trennung von Aluminium zu bewirken: Wir erhielten dann stets schön krystallinisches MgNH_4PO_4 , das beim Glühen rein weißes $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$ lieferte. Aus ähnlichen Gründen haben vor kurzem auch andere Verfasser² die Fällung aus citrat- oder tartrathaltiger Lösung vorgeschlagen. Man kann allgemein sagen, daß diese Salze in gewissem Sinne als Regulatoren für die Abscheidung des krystallinischen MgNH_4PO_4 wirken, denn es findet diese besonders bei Gegenwart von Sulfosalizylsäure langsamer statt, was auch mit dem Stufengesetz, nach dem die stabile Form mit geringer Geschwindigkeit aus der Primärform entsteht, vollkommen übereinstimmt.

Überträgt man diese Überlegungen auf das Beryllium, so ergibt sich folgendes: Es muß verhindert werden, daß bei der Fällung basische Phosphate entstehen, d. h. die Lösung muß bis zur beendeten Abscheidung von $\text{BeNH}_4\text{PO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ sauer bleiben. Da nun Bë-Ion mit Ammonacetat in essigsaurer Lösung keine Fällung ergibt, so dürfte sich dieses Salz für den gedachten Zweck eignen.

Es wurden nun unter den verschiedensten Versuchsbedingungen Analysen ausgeführt, wobei sowohl Ammonacetat, wie Natriumacetat in wechselnden Mengen zugesetzt wurden, ebenso die Menge des Fällungsmittels variiert wurde. Auf diese Versuche und ihre Ergebnisse soll hier, um nicht weitschweifig zu werden, nicht näher eingegangen werden,³ und es sollen gleich die besten Fällungsbedingungen bekanntgegeben werden, die zu richtigen Analysenwerten führen.

Arbeitsvorschrift:

Die schwach saure Berylliumsalzlösung (Sulfat, Nitrat) wird im Erlenmeyer-Kolben mit 5 g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 20 g NH_4NO_3 und mit 30 cm³ einer kalt gesättigten Lösung von Ammonacetat versetzt. Man erhitzt zum Sieden und löst den Niederschlag in der hierzu nötigen Menge HNO_3 (1:2) (mit der Pipette zugeben!), wobei der mit Gummiwischer versehene Glasstab im Kolben bleibt, um Siedeverzüge zu vermeiden. Dann werden aus einer Bürette 5 bis 6 Tropfen von 2·5 prozentigem NH_3 je Minute zugegeben, wodurch die langsame Bildung von feinkrystallinischem BeNH_4PO_4 erfolgt. Erst dann, bis durch die zutropfende wässrige NH_3 -Flüssigkeit keine Trübung mehr entsteht, fügt man so viel Ammoniak rascher zu, bis die Lösung deutlich danach riecht. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit etwas

¹ L. Moser u. A. Brukl, Ber., 58 (1925), 383.

² F. L. Hahn, K. Vieweg u. H. Meyer, Ber., 60 (1927), 971.

³ Sie sind in der Dissertation von J. Singer enthalten.

kaltem H_2O und setzt noch so viel starkes Ammoniak zu, bis Phenolphthalein rosenschwarz gefärbt wird. Nach dem vollständigem Absitzen des Niederschlages¹ filtriert man durch Asbest (auch durch Porzellansintermasse) und wäscht mit 5prozentiger heißer NH_4NO_3 -Lösung PO_4^{III} ionfrei aus. Man glüht im elektrischen Ofen bis zur Gewichtskonstanz und wägt als reinweißes $Be_2P_2O_7$.

Angewendet: BeO:	Gefunden: $Be_2P_2O_7$:	BeO:
0·1090	0·4168	0·1088
0·1090	0·4166	0·1088
0·0545	0·2093	0·0546
0·0545	0·2092	0·0546
0·0436	0·1674	0·0437
0·0436	0·1670	0·0436
0·0218	0·0837	0·0218
0·0218	0·0826	0·0216

Berechnung des »Faktors« für $Be_2P_2O_7$ (nach Küster-Thiel):

Gesucht:	Gefunden:	Faktor:	log.:
Be	$Be_2P_2O_7$	0·0947	97609
BeO	$Be_2P_2O_7$	0·2610	41672

Zu bemerken wäre noch, daß die Fällung als $BeNH_4PO_4$ auch bei Gegenwart von Sulfosalizylsäure $C_6H_4(OH)SO_3H \cdot COOH$ möglich ist, wenn ihre Menge nicht über das Zehnfache vom Gewicht des BeO hinausgeht, dagegen ist die Fällung bei Gegenwart von Weinsäure nicht quantitativ.

Überblickt man die gravimetrischen Methoden zur Bestimmung des Berylliums, so läßt sich sagen, daß die Fällung mit Ammoniak wegen der kolloidalen Form und der Löslichkeit von $Be(OH)_2$ nicht geeignet ist, dagegen liefert die Hydrolyse des Bë-Ions mit Ammonnitrit dichtes $Be(OH)_2$, das durch Glühen in BeO übergeführt wird. Ebenso geeignet ist die Bestimmung dieses Metalles als $Be_2P_2O_7$. Während die beiden erstgenannten Methoden sowohl zur Bestimmung kleiner wie größerer Bë-Mengen passend sind, eignet sich die dritte neue Methode, nach der das Bë-Ion als Gerbsäureadsorptionskomplex zur Abscheidung gelangt, ganz besonders zur Bestimmung selbst kleinster Berylliummengen.

III. Die Trennung des Berylliums von Metallen, die durch Gerbsäure in saurerer Lösung gefällt werden.

Schon in der IX. Mitteilung² wurde eine derartige Trennung durchgeführt, es ist jene des Berylliums vom Aluminium, wobei das Bë-Ion bei Gegenwart von Ammonacetat und Tannin eine

¹ Bei Vorhandensein von sehr geringen Be-Mengen läßt man am besten über Nacht stehen.

² A. a. O.

lösliche Komplexverbindung bildet, während Aluminium als Tanninadsorptionsverbindung abgeschieden wird. Es wird nun an Hand verschiedener Beispiele gezeigt werden, daß die Fällung mit Gerbsäure einer Verallgemeinerung fähig ist, und daß sich dadurch verschiedene brauchbare Trennungsmethoden ergeben.

Auch für diese Trennungen ist es vorteilhaft, wenn die abzuschheidenden Metalle als kolloidale Metallhydrate oder als basische Salze vorliegen, wodurch dann nach Zugabe von Tannin die Bildung der entsprechenden schwerlöslichen Metallhydroxyd-Adsorptionsverbindungen, also gegenseitige Ausfällung der entgegengesetzt geladenen Kolloide, erfolgt; dabei spielen Dispersion des Kolloids, Temperatur, Anwesenheit von Elektrolyten und $[H^+]$ für die rasche Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes eine maßgebende Rolle. So werden die Hydrate oder basischen Acetate von Eisen, Aluminium, Chrom, Titan, Zirkon, Thor, Wolfram, Vanadin und Molybdän von Gerbsäure in Gegenwart einer größeren Menge eines Elektrolyten gefällt; fügt man jedoch eine starke Säure zu obigen Hydraten, so erhalten wir eine echte Lösung (mit Ausnahme der WO_3) und die Fällung bleibt aus. Wird in der Lösung eine kleine $[H^+]$, etwa durch Zugabe von Essigsäure bei Gegenwart von Ammonacetat hergestellt, so zeigen obige Metalle gegen Tannin bereits ein unterschiedliches Verhalten: Eisen, Aluminium, Chrom, Thor und Vanadin werden dann hydrolysiert, während im Falle des Titans und Zircons auch in schwach mineral-saurer Lösung Fällung eintritt.

Der Einfluß des Dispersitätsgrades der vorhandenen Metallverbindungen auf die Adsorption von Gerbsäure läßt sich bereits qualitativ gut erkennen. Vergleichen wir Eisen, Aluminium, Chrom einerseits, mit Titan, Zirkon und Thorium andererseits, so kommt man zu folgender Beobachtung: Versetzen wir die bekannte, hochdisperse $Fe(III)$ -, die farblose Al - oder die blaue $Chrom(III)$ -Acetatlösung mit einigen Tropfen Gerbsäure, so findet unmeßbar rasch Gelbbildung statt und wir erhalten alle drei Metalle in Form ihrer praktisch unlöslichen Gerbsäure-Adsorptionsverbindungen. Hydrolysiert man eine schwach saure $Ti(IV)$ - oder $Zr(IV)$ -Lösung durch Zusatz von wenig Wasser, so findet partielle Abscheidung der entsprechenden Hydrate statt und sie liegen demnach in wenig disperser Form vor. Einige nun hinzugebrachte Tropfen von Gerbsäure vermehren nicht die Menge der festen Phase, das gelingt erst durch den Zusatz größerer Mengen derselben. Diese Niederschläge enthalten denn auch wesentlich weniger Gerbsäure adsorbiert, als jene der drei anderen Metalle. Die Hydrate der WO_3 , V_2O_5 und MoO_3 verhalten sich gegen Gerbsäure ebenfalls verschieden; da das Hydrat der ersteren auch in Gegenwart einer größeren $[H^+]$ unlöslich ist, der kolloidale Niederschlag aber größere Dispersion zeigt, so findet vollständige Abscheidung nur nach längerem Kochen und bei Zusatz eines starken Elektrolyten statt. Die Hydrate der V_2O_5 sind in starken Säuren löslich, daher

findet Fällung nur in essigsaurer Lösung bei Anwesenheit von Ammonacetat (oder in neutraler Lösung) statt. Infolge großer Dispersion der V_2O_5 wird die Gallusgerbsäure in hohem Maße vom Niederschlag adsorbiert. Da die MoO_3 mit Säuren echte Lösungen bildet, ist die Bildung der Adsorptionsverbindung nur in neutraler Lösung möglich.

Beryllium von Eisen.

G. Wyrouboff¹ gibt an, daß Berylliumkaliumoxalat im Gegensatz zu den entsprechenden Doppeloxalaten des Eisens, Aluminiums und Chroms in Wasser nur wenig löslich sei und begründet darauf eine Trennung. Schon durch einen einfachen qualitativen Versuch kann man sich überzeugen, daß das Filtrat stets Beryllium enthält und der Niederschlag nie eisenfrei ist. Wunder und Wenger² wenden umgekehrte Fällung mit NaOH an, wodurch man $Fe(OH)_3$ als Niederschlag und im Filtrat $Be(ONa)_2$ erhält. Persons und Barnes³ schlagen hierfür 10prozentige Na_2CO_3 -Lösung vor. Daß diese Methoden keine brauchbaren Ergebnisse liefern können, weiß man bereits aus den nach ähnlichen Grundsätzen aufgebauten Trennungen des Eisens von Aluminium, denn es adsorbiert der Niederschlag von $Fe(OH)_3$ beträchtliche Mengen von Aluminium, andererseits ist er in der überschüssigen Lauge nicht vollkommen unlöslich. Dagegen ist die Fällung des Eisen(III)ions mit α -Nitroso- β -Naphthol brauchbar, wobei Be -Ion in Lösung bleibt.

Die nun mit Gerbsäure durchgeführten Versuche zur Trennung des Eisens vom Beryllium ergaben, daß sowohl das kolloidale Eisen(III)hydroxyd, wie auch das basische Eisen(III)-acetat bei Zusatz eines Elektrolyten und bei höherer Temperatur selbst bei Vorhandensein von geringsten Mengen Eisen als bläuviolette Adsorptionsverbindungen quantitativ fallen. Für eine Trennung vom Beryllium ist jedoch nur das basische Eisen(III)-acetat geeignet, da die Hydroxyde beider Metalle von Gerbsäure ausgeflockt werden. Dagegen bildet das Beryllium, wie schon anlässlich der Beryllium-Aluminiumtrennung gesagt wurde, mit Ammonacetat ein lösliches Komplexion, das durch Gerbsäure nicht verändert wird. Es wurde durch verschiedene Versuche festgestellt, daß ein Gehalt der Lösung an etwa 2% freier Essigsäure genügt, um die Adsorption (hier das Mitreißen) von Be -Ion durch den Eisen-Gerbsäure-Niederschlag weitgehend zu verhindern; bei Ausführung der doppelten Fällung erzielt man dann eine quantitative Scheidung der beiden Metalle.

Arbeitsvorschrift:

Die neutralisierte Lösung beider Metalle (Eisen muß als Eisen(III)ion vorliegen) wird mit 30 bis 40 g Ammonacetat und 20 bis 25 g NH_4NO_3 versetzt, auf 400 bis 500 cm^3 verdünnt, und es werden auf je 100 cm^3 Lösung 1,5 cm^3 Essigsäure (80%) zugefügt. In die siedende Lösung wird unter Rühren eine 10prozentige

¹ G. Wyrouboff, Zeitschr. f. anal. Ch., 46 (1907), 446.

² M. Wunder u. P. Wenger, Ebenda, 51 (1914), 470.

³ Ch. Persons u. J. K. Barnes, Ebenda, 46 (1907), 292.

Gerbsäurelösung bis zur vollständigen Fällung eingetragen. Da die Gerbsäure immer einen geringen Anteil des Eisen(III)ions zum Eisen(II)ion reduziert, so ist es zweckmäßig, vor der Fällung der Lösung einige Tropfen von 3prozentigem H_2O_2 zuzusetzen. Das Filtrat soll von der oxydierten Gerbsäure gelbbraun gefärbt sein, jedenfalls keinen violetten Stich zeigen. Der auf dem Filter befindliche Niederschlag wird in einigen Kubikzentimetern verdünnter heißer H_2SO_4 gelöst, das Filter mit heißem Wasser säurefrei ausgewaschen, die Lösung mit Ammoniak nahezu neutralisiert, wodurch schon wieder etwas vom Niederschlag ausfällt, und die Fällung nach Zusatz von Ammonacetat, Ammonnitrat und Essigsäure wie oben wiederholt. Nach dem Absitzen des nun berylliumfreien Eisen(III)-Gerbsäurekomplexes wird dieser filtriert und bis zum Aufhören der $SO_4^{--}(Cl^-)$ -Reaktion mit ammonnitrathaltigem, heißem Wasser gewaschen (Prüfung auf SO_4^{--} -Ion mit einer mit HCl angesäuerten $BaCl_2$ -Lösung, da Gerbsäure in neutraler Lösung mit Ba^{++} -Ion ebenfalls eine schwerlösliche Adsorptionsverbindung liefert). Nach dem Trocknen wird der Niederschlag vorsichtig in einem geräumigen Porzellantiegel verascht, dann mit einigen Tropfen HNO_3 abgeraucht und schließlich mit der vollen Flamme eines Teclubrenners bis zur Gewichtskonstanz geglüht, wobei man schön rostbraunes Eisen(III)-oxyd erhält, das gewogen wird.

Das im Filtrate befindliche Beryllium wird durch Zusatz eines Überschusses von Ammoniak, wie bereits oben unter II ausgeführt wurde, bestimmt und als BeO zur Wägung gebracht.

Man kann auch die Gerbsäure im Filtrate durch Zusatz vom starkem H_2O_2 oder durch Eindampfen mit HNO_3 oder Königswasser oxydieren und dann das Beryllium wie oben unter III ausgeführt wurde, als $Be_2P_2O_7$ bestimmen.

Angewendet Fe_2O_3 :	BeO :	Gefunden Fe_2O_3 :	BeO :
0·0876	0·1090	0·0879	0·1088
0·0438	0·0218	0·0439	0·0216
0·0175	0·0545	0·0172	0·0547
0·0087	0·1090	0·0080	0·1090

Beryllium von Chrom.

Wir fanden im Schrifttum nur eine einzige Angabe, die sich auf die Trennung der beiden Metalle bezieht, diese rührt von Wunder und Wenger¹ her. Sie beruht im Wesen darauf, daß man das $Cr(III)$ -Ion in CrO_4^{--} -Ion überführt und das Be -Ion mit Ammoniak fällt; im Filtrate wird dann das CrO_4^{--} -Ion nach irgendeiner der bekannten Methoden bestimmt.

Das Verhalten der blaugrünen Lösung von basischem Chrom(III)acetat ist jenem des Eisen(III)ions analog, da ersteres jedoch ein noch mehr disperses Kolloid bildet, so adsorbiert es mehr Gerbsäure als das Eisen(III)ion. Auch hier wird wegen des erstmaligen Mitreißens geringer Mengen von Beryllium die Fällung wiederholt. Die Fällung wird in Gegenwart von etwa 2% freier Essigsäure vorgenommen und es gilt dieselbe Arbeitsvorschrift, wie sie bereits beim Eisen ausführlich gebracht wurde.

Angewendet Cr_2O_3 :	BeO :	Gefunden Cr_2O_3 :	BeO :
0·1416	0·1090	0·1419	0·1089
0·0141	0·1090	0·0143	0·1091
0·0708	0·0218	0·0711	0·0216
0·0283	0·0545	0·0282	0·0546

¹ Wunder und Wenger, a. a. O.

Beryllium von Titan.

Versetzt man die essigsäure, wenig disperse Lösung von $Ti(OH)_4$ mit Gerbsäure, so wird sämtliches Titan als feuerrote, gut filtrierbare Titan-Gerbsäure-Adsorptionsverbindung gefällt, die im Gegensatz zu den entsprechenden Eisen(III)- und Chrom(III)-verbindungen auch in starker Essigsäure unlöslich ist. Deshalb bedarf es hier nur einer einmaligen Fällung des Titans mit Gerbsäure, um es vom Beryllium quantitativ zu scheiden.

Arbeitsvorschrift:

Man versetzt die saure Ti(IV)-Lösung mit Ammoniak in der Kälte bis zur beginnenden Trübung, fügt ungefähr 10 g Ammonacetat, 20 g Ammonnitrat und 20 bis 25 cm³ Essigsäure (80prozentig) zu. Nach dem Erhitzen zum Sieden wird unter Rühren die 10prozentige Lösung der Gerbsäure im ungefähr zehnfachen Überschuß (auf TiO_2 bezogen) zugefügt, wobei der feuerrote Niederschlag von Titan-Gerbsäure entsteht. Nach kurzem Aufkochen ist die Fällung beendet und wird der abgesetzte Niederschlag filtriert und mit 10prozentiger Essigsäure, der etwas NH_4NO_3 zugesetzt wurde, sorgfältig gewaschen. Nach dem Trocknen wird er geglüht, mit einigen Tropfen HNO_3 abgeraucht, abermals geglüht und als TiO_2 gewogen.

Das Beryllium im Filtrate wird nach dem Versetzen der Lösung mit überschüssigem Ammoniak als Berylliumhydroxyd-Gerbsäure (siehe II, 3) niederschlagen und als BeO gewogen.

Angewendet TiO_2 :	BeO:	Gefunden TiO_2 :	BeO:
0·1268	0·1090	0·1266	0·1092
0·1268	0·0109	0·1269	0·0110
0·0127	0·1090	0·0127	0·1092
0·0507	0·0218	0·0505	0·0217

Beryllium von Zirkon.

Das Zirkon verhält sich genau so gegen Gerbsäure wie das Titan, nur ist die entstehende Adsorptionsverbindung hier rein weiß, sie ist auch in Essigsäure, ja sogar in HCl (1:20) vollkommen unlöslich. Ist die Hydrolyse der Zirkonsalzlösung noch nicht so weit fortgeschritten, daß eine Trübung von $Zr(OH)_4$ schon vorhanden ist, so bildet sich die Adsorptionsverbindung mit Gerbsäure erst nach und nach beim Kochen der Lösung, genau so, wie sich auch das Titan verhält.

Die Trennung vom Beryllium ist bei einmaliger Fällung vollkommen und es gilt die beim Titan gegebene Arbeitsvorschrift.

Angewendet ZrO_2 :	BeO:	Gefunden ZrO_2 :	BeO:
0·0946	0·1090	0·0945	0·1092
0·0473	0·0218	0·0473	0·0219
0·0189	0·0545	0·0187	0·0546
0·0946	0·0109	0·0948	0·0106

Beryllium von Thorium.

Nach F. Bourion¹ werden Beryllium und Thorium vom Cer durch Verflüchtigung in einem Strom von Schwefelchlorür-Chlor getrennt. Der Vorlageninhalt wird in eine Lösung von NaOH gegossen, wobei schwerlösliches $\text{Th}(\text{OH})_4$ fällt, während $\text{Be}(\text{ONa})_2$ in Lösung geht.

Das kolloidale $\text{Th}(\text{OH})_4$ gibt mit Gerbsäure einen feinflockigen, weißen Niederschlag, der in Gegenwart von Ammonacetat in 2- bis 2.5prozentiger Essigsäure unlöslich ist.

Es muß doppelte Fällung angewendet werden, im übrigen wird genau so vorgegangen wie bei der Trennung des Berylliums vom Eisen.

Angewendet ThO_2 :	BeO:	Gefunden ThO_2 :	BeO:
0.1422	0.1090	0.1425	0.1088
0.1422	0.0109	0.1421	0.0110
0.0355	0.1090	0.0353	0.1088
0.0711	0.0218	0.0713	0.0217

Beryllium von Wolfram.

Versetzt man die angesäuerte Lösung eines Alkaliwolframatens mit einem starken Elektrolyten und mit Gerbsäure und kocht auf, so scheidet sich ein tiefbrauner, flockiger Niederschlag von WO_3 -Gerbsäure ab, der nach längerem Kochen dicht und leicht filtrierbar wird. Geringere Mengen von WO_3 bleiben manchmal noch in der Lösung und fallen erst nach mehrstündigem Stehen des Filtrates auf dem Wasserbad aus.

Arbeitsvorschrift:

Die neutrale oder alkalische Lösung des Alkaliwolframatens und Berylliumsalzes (Beryllates) wird mit Wasser auf 300 bis 500 cm^3 verdünnt, mit 30 bis 50 g Ammonnitrat und mit 10 cm^3 H_2SO_4 (1:2) versetzt; man erhitzt zum Sieden und setzt 10prozentige Gerbsäurelösung im angenähert zehnfachen Überschuß (auf WO_3 gerechnet) zu. Nachdem man 5 Minuten im Kochen erhalten hat, fügt man noch 10 g Ammonnitrat zu und kocht noch weitere 5 Minuten, wodurch sich die braune Adsorptionsverbindung von Wolfram-Gerbsäure dicht abscheidet. Nach der Filtration wird der Niederschlag mit H_2SO_4 (1:10), der etwas Ammonnitrat zugesetzt wurde, gewaschen. Das Beryllium enthaltende Filtrat wird im Wasserbad mehrere Stunden stehen gelassen; bei Vorhandensein von größeren Mengen von W fällt zuweilen noch etwas Wolfram-Gerbsäure aus, die durch ein kleines Filter für sich filtriert und gewaschen wird. Die vereinigten und getrockneten Niederschläge werden im Porzellantiegel gegläht, einmal mit HNO_3 abgeraucht und nach nochmaligem Glühen als WO_3 gewogen.

Die Bestimmung des Berylliums im Filtrate erfolgt wieder nach II, 3.

Angewendet WO_3 :	BeO:	Gefunden WO_3 :	BeO:
0.1205	0.1090	0.1202	0.1092
0.1205	0.0109	0.1202	0.0113
0.0241	0.1090	0.0240	0.1092

¹ F. Bourion, Ann. Chim. Phys., 8 (1920), 547.

Beryllium von Vanadin.

Gerbsäure fällt bei Gegenwart von Essigsäure aus den Lösungen von Alkalinanadaten einen tiefblauen, voluminösen Niederschlag von Vanadin-Gerbsäure, wobei durch die Gerbsäure partielle Reduktion von V_2O_5 zu V_2O_4 eintritt. Dieser Niederschlag ist in Essigsäure praktisch unlöslich, löslich dagegen in Mineralsäuren. Das Filtrat hat wegen der großen Färbekraft der Vanadingerbsäure stets einen grünen Stich, es ist aber frei von Vanadin; jedenfalls läßt sich dieses durch die bekannten Mittel nicht nachweisen.

Arbeitsvorschrift:

Die neutrale Lösung des Alkalinanadates und des Berylliumsalzes wird mit 20 g Ammonacetat und 30 g Ammonitrat versetzt, auf 400 bis 500 cm^3 verdünnt und für je 100 cm^3 Lösung 2.5 cm^3 Essigsäure (80prozentig) zugefügt. Die Fällung des Vanadins erfolgt in der Siedehitze durch eine 10prozentige Gerbsäurelösung, die in rund zehnfachem Überschuß (auf V_2O_5 gerechnet) angewandt wird. Nach beendeter Fällung wird noch einige Minuten gekocht, heiß filtriert, mit 10prozentiger Ammonacetatlösung gewaschen und der Niederschlag nach dem Abrauchen mit HNO_3 bis zum Schmelzen erhitzt und als V_2O_5 gewogen.

Angewendet V_2O_5 :	BeO:	Gefunden V_2O_5 :	BeO:
0.0846	0.1090	0.0848	0.1093
0.0846	0.1090	0.0846	0.0110
0.0169	0.1090	0.0168	0.1092
0.0423	0.0545	0.0425	—

Beryllium von Molybdän.

Diese Trennung läßt sich nicht mit Gerbsäure durchführen, weil der sich primär bildende Niederschlag von MoO_3 -Gerbsäure wegen der leichten Löslichkeit von freier MoO_3 in Essigsäure oder Ammoniak wieder in Lösung geht. Dagegen kann man das Beryllium nach der oben angegebenen Nitritmethode (siehe II, 2) vom Molybdän glatt scheiden. Da nach beendeter Fällung des Berylliums manchmal etwas MoO_3 ausfällt, so fügt man vor der Filtration des $Be(OH)_2$ einige Tropfen NH_3 zu. Der Niederschlag wird mit sehr verdünntem, wässrigem Ammoniak, dem man etwas Ammonitrat zugesetzt hat, gewaschen.

Das Molybdän wird nach einer der bekannten Methoden bestimmt.

Angewendet MoO_3 :	BeO:	Gefunden BeO:
0.1430	0.1090	0.1088
0.0715	0.0545	0.0543
0.1430	0.0109	0.0105

Wir behalten uns die weitere Verwertung der Gerbsäurereaktion für analytische Zwecke vor.